

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP2005 / 000308

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



RECEIVED
03 FEB 2005
WIPO PCT

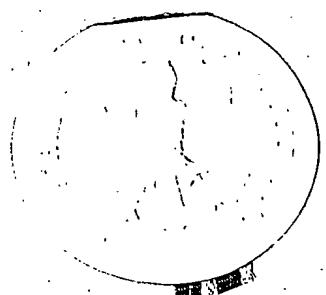
## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 10 2004 003 261.0  
Anmeldetag: 21. Januar 2004  
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,  
67063 Ludwigshafen/DE  
Bezeichnung: Alkenylbemsteinsäureanhydride  
enthaltende wässrige Polymerdispersionen,  
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre  
Verwendung  
IPC: C 08 F, D 21 H, D 06 M

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. November 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Klostermeyer



## Patentansprüche

1. Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltende wässrige Polymerdispersionen, dadurch gekennzeichnet, dass sie erhältlich sind durch Miniemulsionspolymerisation von hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Alkenylbernsteinsäureanhydriden.
2. Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie erhältlich sind durch Emulgieren einer organischen Phase, die
  - mindestens ein Alkenylbernsteinsäureanhydrid und
  - mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer
- 15 gelöst enthält, in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels in einer wässrigen Phase mit Hilfe mechanischer Emulgierverfahren unter Bildung einer Miniemulsion mit einer Teilchengröße der emulgierten organischen Phase von höchstens 500 nm, wobei mindestens eine der beiden Phasen zusätzlich einen Radikale bildenden Polymerisationsinitiator enthält oder ein Polymerisationsinitiator zur Miniemulsion zugesetzt wird, und Polymerisieren der Monomeren der Miniemulsion.
- 20 3. Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie erhältlich sind durch Emulgieren der organischen Phase in der wässrigen Phase zu einer Miniemulsion durch Einwirkung von Ultraschall oder mit Hilfe von Hochdruckhomogenisatoren.
- 25 4. Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase zusätzlich eine nichtpolymerisierbare hydrophobe Verbindung enthält.
- 30 5. Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase aus einer Lösung, einer binären oder polynären Mischung und/oder einer Dispersion besteht, die
  - mindestens ein C<sub>14</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkenylbernsteinsäureanhydrid,
  - mindestens ein Monomer aus der Gruppe Styrol, Methylstyrol, C<sub>2</sub>- bis C<sub>28</sub>-Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, Vinylester von C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren, Acrylnitril und Methacrylnitril, und

## 2

- mindestens einen Kohlenwasserstoff, einen Alkohol mit 10 bis 24 C-Atomen, hydrophobe Polymere mit Molmassen Mw <10000, Tetraalkylsilane und/oder Mischungen der genannten Verbindungen

5       enthält.

6.       Alkenylbersteinsäureanhydride enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Miniemulsionspolymerisation zusätzlich in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Polysaccharids durchgeführt wird.

10       Alkenylbersteinsäureanhydride enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Miniemulsionspolymerisation zusätzlich in Gegenwart mindestens eines Alkyldiketens durchgeführt wird.

15       Verfahren zur Herstellung von Alkenylbersteinsäureanhydride enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen, dadurch gekennzeichnet, dass man hydrophobe Monomere nach Art einer Miniemulsionspolymerisation in Gegenwart mindestens eines Alkenylbersteinsäureanhydrids polymerisiert.

20       Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Miniemulsionspolymerisation zusätzlich in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Polysaccharids durchführt.

25       Verfahren zur Herstellung von Alkenylbersteinsäureanhydride enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man eine organische Phase, die

30       - mindestens ein Alkenylbersteinsäureanhydrid und  
- mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer gelöst enthält, in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels in einer wässrigen Phase mit Hilfe mechanischer Emulgierzvorrichtungen unter Bildung einer Miniemulsion mit einer Teilchengröße der emulgierten organischen Phase von höchstens 500 nm emulgiert und die Monomeren der Miniemulsion in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Polysaccharids und mindestens eines Polymerisationsinitiators polymerisiert.

35       11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Miniemulsion mit einer wässrigen Lösung mischt, die eine wasserlösliche Stärke

enthält und die Mischung in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators bei Temperaturen bis zu 40°C polymerisiert.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Miniemulsion mit einer wässrigen Lösung mischt, die eine abgebaute Stärke gelöst enthält.

5 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die Miniemulsion kontinuierlich oder absatzweise in Gegenwart eines wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Polysaccharids polymerisiert.

10 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation bei einer Temperatur in dem Bereich von -20 bis 40°C durchführt.

15 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man die Miniemulsionspolymerisation zusätzlich in Gegenwart eines Alkyldiketens durchführt.

20 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man eine organische Phase, die

- mindestens ein Alkenylbersteinsäureanhydrid und mindestens ein Alkyldiketen und
- mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer

25 30 gelöst enthält, in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels in einer wässrigen Phase, die mindestens ein wasserlösliches Polysaccharid enthält, mit Hilfe mechanischer Emulgierzvorrichtungen unter Bildung einer Miniemulsion mit einer Teilchengröße der emulgierten organischen Phase von höchstens 500 nm emulgiert und die Monomeren der Miniemulsion in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators polymerisiert.

35 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliches Polysaccharid eine abgebaute Stärke einsetzt.

40 18. Verwendung der Alkenylbersteinsäureanhydride enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 7 als Masse- und Oberflächenleistungsmittel für Papier sowie zur Hydrophobierung von Leder, natürlichen und/oder synthetischen Fasern und Textilien.

Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltende wässrige Polymerdispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltende wässrige Polymerdispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung durch Emulgieren von Alkenylbernsteinsäureanhydriden in Wasser in Gegenwart von Stabilisatoren unter Einwirkung von Scherkräften, und Verwendung der so erhältlichen wässrigen Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltenden Dispersionen als Leimungsmittel für Papier, als Hydrophobierungsmittel für Leder, natürliche und/oder synthetische Fasern und Textilien.

Die Verwendung wässriger Alkenylbernsteinsäureanhydrid-Emulsionen, die mit Hilfe von Stärke stabilisiert sind, als Masseleimungsmittel für Papier und Papierprodukte ist bekannt, vgl. EP-A-0 609 879, EP-A-0 593 075 und US-A-3,102,064. Solche Emulsionen sind jedoch nicht lagerstabil, weil die Anhydridgruppen der Alkenylbernsteinsäureanhydride in Gegenwart von Wasser hydrolysiert. Die Stabilität von wässrigen Alkenylbernsteinsäureanhydrid-Emulsionen ist von mehreren Faktoren abhängig, z.B. von der Reinheit der Anhydride, der Menge der zur Stabilisierung verwendeten Stärke, der Teilchengröße der emulgierten Alkenylbernsteinsäureanhydride, dem pH-Wert der wässrigen Emulsion sowie der Temperatur bei der Lagerung der Emulsionen. In der Praxis müssen daher Alkenylbernsteinsäureanhydrid-Emulsionen unmittelbar nach ihrer Herstellung zur Masseleimung von Papier eingesetzt werden. Einen Überblick über die Leimung mit Alkenylbernsteinsäureanhydriden geben beispielsweise C.E. Farley und R.B. Wasser in The Sizing of Paper, Second Edition, (3), Sizing With Alkenyl Succinic Anhydride, TAPPI PRESS, 1989, ISBN 0-89852-051-7.

Aus der älteren DE-Anmeldung 102 48 879.7 sind Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen bekannt, die durch Miniemulsionspolymerisation von hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren wie Styrol, Acrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäureestern in Gegenwart von Alkyldiketenen erhältlich sind. Um solche Polymerdispersionen herzustellen, emulgiert man zunächst eine organische Phase, die mindestens ein Alkyldiketen und mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer gelöst enthält, in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels in einer wässrigen Phase mit Hilfe mechanischer Emulgierzvorrichtungen unter Bildung einer Miniemulsion mit der Teilchengröße der emulgierten organischen Phase von höchstens 500 nm, wobei mindestens eine der beiden Phasen zusätzlich einen Radikale bildenden Polymerisationsinitiator enthält oder ein Polymerisationsinitiator zur Miniemulsion zugesetzt wird, und polymerisiert anschließend die Monomeren der Miniemulsion. Die Teilchengröße der dispergierten Polymeren und der dispergierten Alkyldiketene beträgt in diesen Dispersionen beispielsweise 50 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 200 nm. Die so erhältlichen Alkyldiketene enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen werden als Leimungsmittel für Papier, als Hydrophobierungsmittel für Leder, natürliche und/oder

synthetische Fasern und Textilien verwendet. Die Lagerstabilität der Dispersionen ist noch verbesserungsbedürftig.

5 Die Herstellung von Miniemulsionen ist bekannt. Hierunter werden besonders feinteilige Emulsionen von hydrophoben Monomeren in Wasser verstanden. Die Teilchengröße der in der wässrigen Phase emulgierten Monomeren liegt im Nanometer-Bereich, z.B. bei 5 bis 500 nm. Um beispielsweise eine Miniemulsion von Styrol in Wasser herzustellen, lässt man zur Homogenisierung auf eine Mischung aus Styrol, einem oberflächenaktiven Mittel wie Natriumdodecylsulfat und einem hydrophoben

10 Bestandteil wie Hexadecan oder Olivenöl, Ultraschall einwirken. Man erhält auf diese Weise stabile Miniemulsionen von Styrol in Wasser mit einem mittleren Teilchendurchmesser des emulgierten Styrols von beispielsweise 78 bis 102 nm, vgl. K. Landfester, Macromol. Rapid Commun. Vol. 22, 896 - 936 (2001). Diese Emulsionen können im Idealfall unter Erhalt der Teilchengröße der emulgierten Monomertröpfchen zu

15 Polymerlatices polymerisiert werden. Bei der Miniemulsionspolymerisation ist es möglich, wasserunlösliche Verbindungen wie Alkydharze oder Pigmente in die entstehenden Latices einzuarbeiten.

20 Aus der älteren DE-A 10338441.3 ist außerdem bekannt, Alkyldiketene enthaltende wässrige Dispersionen durch Miniemulsionspolymerisation von hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Alkyldiketenen und wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polysacchariden herzustellen. Diese Dispersionen werden ebenfalls als Leimungsmittel für Papier sowie zur Hydrophobierung von Leder, natürlichen und/oder synthetischen Fasern und Textilien verwendet.

25 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Formulierungen auf Basis von Alkenylbernsteinsäureanhydriden zur Verfügung zu stellen, die gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten wässrigen Alkenylbernsteinsäureanhydrid-Emulsionen eine verbesserte Stabilität aufweisen.

30 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen, die erhältlich sind durch Miniemulsionspolymerisation von hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Alkenylbernsteinsäureanhydriden.

35 Solche Polymerdispersionen sind beispielsweise erhältlich durch Emulgieren einer organischen Phase, die

- mindestens ein Alkenylbernsteinsäureanhydrid und
- mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer

40

gelöst enthält, in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels in einer wässrigen Phase mit Hilfe mechanischer Emulgierverfahren unter Bildung einer Miniemulsion mit einer Teilchengröße der emulgierten organischen Phase von höchstens 500 nm, wobei mindestens eine der beiden Phasen zusätzlich einen Radikale bildenden Polymerisations-  
5 initiator enthält oder ein Polymerisationsinitiator zur Miniemulsion zugesetzt wird, und Polymerisierer der Monomeren der Miniemulsion. Die Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen sind durch Polymerisation der oben beschriebenen Miniemulsionen erhältlich, die z.B. durch Emulgieren der organischen Phase in der wässrigen Phase durch Einwirkung von Ultraschall oder mit Hilfe von  
10 Hochdruckhomogenisatoren hergestellt werden.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen, wobei man hydrophobe Monomere nach Art einer Miniemulsionspolymerisation in Gegenwart mindestens eines Alkenylbernsteinsäureanhydrids polymerisiert. Die Miniemulsionspolymerisation erfolgt vorzugsweise zusätzlich in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Polysaccharids. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen erfolgt beispielsweise so, dass man eine organische Phase, die  
20

- mindestens ein Alkenylbernsteinsäureanhydrid und
- mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer

gelöst enthält, in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels in einer wässrigen Phase mit Hilfe mechanischer Emulgierzweck unter Bildung einer Miniemulsion mit einer Teilchengröße der emulgierten organischen Phase von höchstens 500 nm emulgiert und die Monomeren der Miniemulsion in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Polysaccharids und mindestens eines Polymerisationsinitiators polymerisiert.  
25

30 Alkenylbernsteinsäureanhydride sind bekannte Verbindungen. Wie aus den zum Stand der Technik angegebenen Literaturstellen, TAPPI PRESS 1989, EP-A-0 609 879, EP-A-0 593 075 und US-A-3,102,064 hervorgeht, werden wässrige Emulsionen von Alkenylbernsteinsäureanhydriden als Masseleimungsmittel für Papier verwendet. Sämtliche  
35 Alkenylbernsteinsäureanhydride, die bisher für diese Anwendung in der Literatur beschrieben und in der Praxis für diesen Zweck eingesetzt worden sind, können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltenden Polymerdispersionen eingesetzt werden.

40 Für die Masseleimung von Papier geeignete Alkenylbernsteinsäureanhydride enthalten in der Alkenylgruppe einen Alkylenrest mit mindestens 6 C-Atomen, vorzugsweise einen C<sub>14</sub>- bis C<sub>24</sub>-Olefinrest. Besonders bevorzugte Alkenylbernsteinsäureanhydride

enthalten 16 bis 22, meistens 16 bis 18 C-Atome in der Alkenylgruppe. Alkenylbernsteinsäureanhydride (= alkenyl succinic anhydride, üblicherweise und auch im folgenden Text mit "ASA" abgekürzt) sind beispielsweise aus  $\alpha$ -Olefinen zugänglich, die zunächst isomerisiert werden. Das bei der Isomerisierung erhaltene Reaktionsprodukt -

5 meistens ein Gemisch aus verschiedenen Isomeren - wird danach mit einem Überschuß an Maleinsäureanhydrid nach Art einer En-Reaktion zu ASA umgesetzt. Beispiele für substituierte Bernsteinsäureanhydride (ASA) sind Decenylbernsteinsäureanhydrid, Octenylbernsteinsäureanhydrid, Dodecenylbernsteinsäureanhydrid und n-Hexadecenylbernsteinsäureanhydrid. Die einzelnen isomeren Alkenylbernsteinsäureanhydride können unterschiedliche Leimungswirkung aufweisen. So sind beispielsweise 2- und 3-Hexadecenylbernsteinsäureanhydride als Massleimungsmittel nicht so wirksam wie die isomeren 4-, 5-, 6-, 7- und 8-Hexadecenylbernsteinsäureanhydride. Besonders wirksam als Leimungsmittel ist 7-Hexadecenylbernsteinsäureanhydrid. ASA aus Octadecenen und Maleinsäureanhydrid zeigen ein ähnliches Wirkungsprofil wie die isomeren Hexadecenylbernsteinsäureanhydride. Von den ASA aus Octadecen-Isomeren ist 8-Octadecenyl-bernsteinsäureanhydrid das wirksamste Leimungsmittel, gefolgt von den 9- und 7-Octadecenylbernsteinsäureanhydriden. Beispiele für weitere geeignete ASA sind die Reaktionsprodukte von 7-Tetradecen, Eicosenen und Docosenen mit Maleinsäureanhydrid.

10

15

20

25

30

35

40

Die Miniemulsionspolymerisation ist beispielsweise in der eingangs genannten Literaturstelle Macromol. Rapid Commun., Vol. 22, 896 - 936 (2001) ausführlich beschrieben. Das wesentliche Merkmal dieses Polymerisationsverfahrens besteht darin, dass man eine organische Phase besonders feinteilig in einer wässrigen Phase verteilt, die ein oberflächenaktives Mittel zur Stabilisierung der Emulsion enthält. Der mittlere Teilchendurchmesser der in der wässrigen Phase emulgierten Teilchen liegt beispielsweise in dem Bereich von 50 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 200 nm und insbesondere bei 50 bis 150 nm. Bei der Miniemulsionspolymerisation ändert sich die Teilchengröße der emulgierten Teilchen während der Polymerisation im Idealfall praktisch nicht, so dass die mittlere Teilchengröße der Polymeren, die in den wässrigen Polymerdispersionen vorliegen, ebenfalls in dem für die emulgierte organische Phase angegebenen Bereich liegt. Neben der reinen Miniemulsionspolymerisation wird in der Praxis als Konkurrenzreaktion auch eine Emulsionspolymerisation beobachtet.

Derart kleine Teilchengrößen von höchstens 500 nm erreicht man, wenn man die zur Herstellung der Emulsion eingesetzte organische Phase mit Hilfe mechanischer Emulgierverfahren emulgiert. Solche Verfahren sind bekannt. Sie werden beispielsweise ausführlich beschrieben von H. Schubert et al., in Mischen und Röhren – Grundlagen und moderne Verfahren für die Praxis, VDI-Tagung, 23./24.11.1988, Baden-Baden,

unter Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Emulgertechnik. Bei den mechanischen Emulgierverfahren werden als Apparaturen beispielsweise Hochdruckhomogenisatoren, Ultraschall erzeugende Vorrichtungen, Microfluidizer, Rotor-Stator-Apparate, Tay-

lor-Reaktoren, Cuette-Zellen, Strahldüsen und mit Membrantechnik arbeitende Apparaturen eingesetzt. Das wesentliche Prinzip dieser Vorrichtungen beruht darauf, dass in ihnen kurzfristig hohe Scherfelder aufgebaut werden. Das Emulgieren der organischen Phase in der wässrigen Phase erfolgt vorzugsweise mit Hilfe von Ultraschall erzeugenden Vorrichtungen oder mit Hilfe von Hochdruckhomogenisatoren.

5 Geeignete hydrophobe monoethylenisch ungesättigte Monomere, die nach Art einer Miniemulsionspolymerisation polymerisiert werden können, sind beispielsweise Monomere aus der Gruppe Styrol, Methylstyrol, C<sub>2</sub>- bis C<sub>26</sub>-Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen und einwertigen Alkoholen mit 10 1 bis 22 C-Atomen, Vinylester von C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren, Acrylnitril und Methacrylnitril. Bevorzugt verwendete Monomere aus dieser Gruppe sind Styrol, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat und Acrylnitril oder Mischungen 15 dieser Monomeren.

15 Die hydrophoben Monomeren können zur Modifizierung der Eigenschaften der entstehenden Minipolymerdispersionen gegebenenfalls zusammen mit geringen Mengen an hydrophilen Monomeren eingesetzt werden. Die hydrophilen Monomeren werden jedoch höchstens in einer solchen Menge eingesetzt, dass die entstehenden Copolymerisate in Wasser bei einer Temperatur von 20°C und einem pH von 2 eine Löslichkeit von höchstens 10 g/l, vorzugsweise 1 g/l haben. Geeignete hydrophile Verbindungen gehören beispielsweise zu der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 20 3 bis 5 C-Atomen, Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, Vinylether, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 25 Styrolsulfonsäure, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure und/oder Maleinsäureanhydrid. Bevorzugte hydrophile Monomere sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Maleinsäureanhydrid und/oder Maleinsäure.

30 Die hydrophoben Monomeren können auch gegebenenfalls zusammen mit Verbindungen eingesetzt werden, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, z.B. Divinylbenzol, Butadien, Ethylenglycoldiacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Butandioldiacrylat, Butandioldimethacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Pentaerythrittriallylether, Methylenbisacrylamid, Hexandioldimethacrylat, Trimethylolproprietriacrylat, Diallylether, Triallylamin und/oder Allylacrylat. Diese Verbindungen werden bekanntermaßen als Vernetzer bei Polymerisationsreaktionen verwendet. Sie führen auch bei der Miniemulsionspolymerisation zu einer Vernetzung der aus den 35 oben genannten hydrophoben Monomeren und den gegebenenfalls eingesetzten hydrophilen Monomeren entstehenden Polymerisate. Falls Vernetzer mitverwendet werden, so beträgt die Menge an Vernetzer beispielsweise 0,001 bis 10, vorzugsweise 0,01 bis 1 40 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren. Die Vernetzer können je nach Löslichkeit zu der wässrigen oder der organischen Phase auf einmal, portionsweise

oder in Zulauffahrweise dosiert werden. Man kann sie auch der Miniemulsion vor oder während der Polymerisation zusetzen.

Eine weitere Variation der Eigenschaften der Polymeren kann dadurch erzielt werden,  
5 dass man die Miniemulsionspolymerisation in Gegenwart von Reglern durchführt. Dazu gibt man vorzugsweise zur organischen Phase vor der Emulgierung oder zur Miniemulsion zu Beginn der Polymerisation oder während der Polymerisation mindestens einen Regler auf einmal, in Portionen oder in Zulauffahrweise zu. Falls Regler eingesetzt werden, betragen die Mengen beispielsweise 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 2  
10 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren.

Um eine Miniemulsion zu stabilisieren, verwendet man bei der Herstellung dieser Emulsionen gegebenenfalls eine nichtpolymerisierbare hydrophobe Verbindung, z.B. einen Kohlenwasserstoff, einen Alkohol mit 10 bis 24 C-Atomen, hydrophobe Polymere mit Molmassen Mw <10000, Tetraalkylsilane und/oder Mischungen der genannten Verbindungen. Beispiele für solche Stabilisatoren sind Hexadecan, Olivenöl, Polystyrol mit einer Molmasse Mw von 500 bis 5000, Siloxane mit einer Molmasse Mw von 500 bis 5000, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Palmitylalkohol und/oder Behenylalkohol sowie wasserunlösliche Acrylate und Methacrylate wie Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Palmitylacrylat, Palmitylmethacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, Behenylacrylat und/oder Behenylmethacrylat.

Die organische Phase, die zur Herstellung der Miniemulsionen in der wässrigen Phase emulgiert wird, enthält beispielsweise 45 bis 95, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Monomeren und gegebenenfalls andere Monomere sowie 25 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% mindestens eines Alkenylbernsteinsäureanhydrids. Falls erforderlich, kann die organische Phase 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% einer nichtpolymerisierbaren hydrophoben Verbindung enthalten.

30 Die wässrige Phase, die zur Herstellung der Miniemulsionen eingesetzt wird, besteht aus Wasser und enthält gegebenenfalls ein oberflächenaktives Mittel, das die bei der Emulsion der organischen Phase in der wässrigen Phase gebildeten feinteiligen Monomertröpfchen stabilisiert sowie gegebenenfalls ein wasserlösliches und/oder wasserquellbares Polysaccharid. Das oberflächenaktive Mittel ist beispielsweise in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, in der wässrigen Phase, der organischen oder in beiden Phasen vorhanden. Es wird vorzugsweise vor dem Emulgieren zur wässrigen Phase zugegeben. Man kann prinzipiell alle oberflächenaktiven Mittel verwenden. Bevorzugt eingesetzte oberflächenaktive Mittel sind anionische Verbindungen. Beispiele für geeignete oberflächenaktive Mittel sind Natriumlaurylsulfat, Natriumdodecylsulfat, Natriumhexadecylsulfat, Natriumdioctylsulfosuccinat und/oder Additionsprodukte von 15 bis 50 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohols.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die organische Phase aus einer Lösung, einer binären oder polynären Mischung und/oder einer Dispersion, die

5 - mindestens ein C<sub>14</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkenylbernsteinsäureanhydrid,  
- mindestens ein Monomer aus der Gruppe Styrol, Methylstyrol, C<sub>2</sub>- bis C<sub>28</sub>-  
Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-  
Atomen und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, Vinylester von C<sub>1</sub>- bis  
C<sub>18</sub>-Carbonsäuren, Acrylnitril und Methacrylnitril, und  
10 - mindestens einen Kohlenwasserstoff, einen Alkohol mit 10 bis 24 C-Atomen,  
hydrophobe Polymere mit Molmassen Mw <10000, Tetraalkylsilane und/oder Mi-  
schungen der genannten Verbindungen

enthält.

15 Falls die Monomeren in Gegenwart von ASA nicht vollständig miteinander mischbar sind, entstehen binäre, ternäre oder polynäre Mischungen oder Dispersionen, die dann in der wässrigen Phase emulgiert werden. Dies ist besonders dann der Fall, wenn die organische Phase außer hydrophoben noch hydrophile Monomere enthält. Besonders  
20 bevorzugt wird eine Verfahrensweise, bei der die organische Phase aus einer Lösung besteht, die  
- mindestens ein C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub>-Alkenylbernsteinsäureanhydrid und  
- Styrol, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat und/oder Acrylnitril

25 enthält.

Wie bereits erwähnt, kann die Polymerisation außerdem in Gegenwart mindestens eines Polysaccharids durchgeführt werden. Die in Betracht kommenden Polysaccharide sind wasserlöslich oder wasserquellbar. Sie werden beispielsweise beschrieben in Römpf, Chemie Lexikon 9. Auflage, Band 5, Seite 3569 oder in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/2 Kapitel IV Umwandlung von Cellulose und Stärke von E. Husemann und R. Werner, Seiten 862 - 915 und in Ullmanns Encyclopedia for Industrial Chemistry, 6. Auflage, Band 28, Seiten 533 ff unter Polysaccharides.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen ASA enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen eignen sich beispielsweise alle Arten von Stärken, z.B. sowohl Amylose als auch Amylopektin, native Stärken, hydrophob oder hydrophil modifizierte Stärken, anionische Stärken, kationisch modifizierte Stärken, abgebaute Stärken, wobei der Stärkeabbau beispielsweise oxidativ, thermisch, hydrolytisch oder enzymatisch vor-  
40 genommen werden kann und wobei für den Stärkeabbau als Stärke sowohl native als

auch modifizierte Stärken eingesetzt werden können, Dextrine, vernetzte, wasserlösliche Stärken, die wasserquellbar sind, werden beispielsweise beschrieben in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage, Band 33, vgl. Stärke, Seiten 735 - 737. Übliche Vernetzer für die Herstellung solcher Stärken sind z.B.  $\text{POCl}_3$ .

5      Epichlorhydrin und gemischte Anhydride. Weitere Beispiele für Polysaccharide sind Glykogene, Inuline, Chitine, Chitosane, Pektine, wasserlösliche Cellulosederivate wie Carboxialkylcellulosen, Cellulosesulfat, Cellulosephosphorsäureester, Celluloseformiat und Hydroxiethylcellulosen, Hemicellulosen wie Xylane, Mannane, Galactane, Glycoproteine und Mucopolysaccharide.

10     Vorzugsweise setzt man native Stärken ein, die beispielsweise mit Hilfe eines Stärkeaufschlusses in eine wasserlösliche Form überführt werden können, kationische Stärke, vorzugsweise kationisch modifizierte Kartoffelstärke sowie anionisch modifizierte Stärken wie oxidierte Kartoffelstärke. Besonders bevorzugt werden anionisch modifizierte Stärken, die einem Molekulargewichtsabbau unterworfen wurden. Der Molekulargewichtsabbau der Stärken wird vorzugsweise enzymatisch durchgeführt. Die mittlere Molmasse der abgebauten Stärken beträgt beispielsweise 500 bis 100 000, vorzugsweise 1000 bis 30 000. Die abgebauten Stärken haben beispielsweise eine Intrinsic-Viskosität  $\eta_i$  von 0,04 bis 0,5 dl/g. Solche Stärken werden beispielsweise in der EP-

15     20     B-0 257 412 und in der EP-B-0 276 770 beschrieben. Sofern man eine Stärke als Schutzkolloid verwendet, setzt man beispielsweise auf ein Gewichtsteil ASA 1 bis 9, vorzugsweise 3 bis 5 Gewichtsteile mindestens einer Stärke ein.

25     Die Herstellung der erfindungsgemäßen ASA enthaltenden Polymerdispersionen erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Polysaccharids. Es kann beispielsweise in einer wässrigen Lösung - gegebenenfalls zusammen mit mindestens einem Polymerisationsinitiator - vorgelegt und auf eine Temperatur erhitzt werden, bei der die Polymerisation der Monomeren erfolgt, z.B. bei einer Temperatur bis 40°C, z.B. in dem Temperaturbereich von -20 bis +40°C,

30     35     vorzugsweise 0 bis 20°C. Zu dieser Lösung gibt man dann die Miniemulsion, so dass die in der Miniemulsion enthaltenen Monomeren polymerisieren. Man kann jedoch auch so verfahren, dass man die Miniemulsion in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen Polysaccharids herstellt und die Miniemulsion dann der Polymerisation unterwirft, indem man sie auf eine Temperatur erhitzt, bei der die darin enthaltenen oder nachträglich zugesetzten Polymerisationsinitiatoren freie Radikale bilden. Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die organische Phase

40     -     mindestens ein Alkenylbersteinsäureanhydrid und  
-     mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer gelöst.

Vorzugsweise wird dann in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels in einer wässrigen Phase, die mindestens ein wasserlösliches und/oder wasserquellbares Polysaccharid enthält, mit Hilfe mechanischer Emulgierzvorrichtungen unter Bildung einer Miniemulsion mit einer Teilchengröße der emulgierten organischen Phase von höchstens 5 500 nm emulgiert. Anschließend polymerisiert man die Monomeren der Miniemulsion in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators.

Vorzugsweise wird die Miniemulsion mit einer wässrigen Lösung gemischt, die eine abgebaute Stärke enthält und darin polymerisiert. Besonders bevorzugt ist eine Arbeitsweise, bei der man die Miniemulsion kontinuierlich oder portionsweise mit der wässrigen Lösung eines Polysaccharids mischt und darin polymerisiert. In Abhängigkeit von den jeweils verwendeten Polymerisationsinitiatoren kann man die Polymerisation z.B. bei Temperaturen bis zu 40°C durchführen. Da die Hydrolysegeschwindigkeit von ASA bei Temperaturen oberhalb von 40°C in Gegenwart von Wasser relativ hoch ist, empfiehlt es sich, die Polymerisation der Monomeren der Miniemulsion bei Temperaturen unterhalb von 40°C, vorzugsweise unterhalb von 30°C durchzuführen. In den meisten Fällen polymerisiert man in dem Temperaturbereich von 0 bis 20°C. Die Polymerisation kann prinzipiell auch bei Temperaturen unterhalb von 0°C vorgenommen werden, sofern das im System enthaltene Wasser nicht gefriert, die übrigen Komponenten nicht kristallisieren und die Miniemulsion stabil ist. Die Minimaltemperatur für die Polymerisation wird im Wesentlichen durch die Gefrierpunktsdepression des Wassers bestimmt, die die darin gelösten Bestandteile der wässrigen Phase und der Miniemulsion verursachen. Außerdem ist es möglich, der wässrigen Phase zur Gefrierpunktserniedrigung Salze wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid, Ammoniumsulfat und/oder Ammoniumchlorid bzw. organische Lösemittel zuzusetzen, die ebenfalls eine Gefrierpunktserniedrigung des Wassers bewirken, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Polyethylenglykol mit Molmassen bis zu 2000, Trimethylolpropan und/oder Glyzerin.

Um die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen herzustellen, verfährt man beispielsweise so, dass man zu einer wässrigen Lösung, die gegebenenfalls einen Emulgator und ein wasserlösliches und/oder wasserquellbares Polysaccharid und gegebenenfalls mindestens einen Polymerisationsinitiator enthält und die eine Temperatur in dem Bereich von z.B. 0 bis 20°C hat, die Miniemulsion kontinuierlich oder portionsweise mit einer Geschwindigkeit dosiert, dass man die Temperatur des Reaktionsgemisches kontrollieren kann, indem man die Polymerisationswärme durch Kühlung abführt. Bei kleineren Ansätzen kann man die Miniemulsion auch auf einmal zu der obengenannten wässrigen Lösung zugeben. Die Temperatur der Miniemulsion wird dabei zweckmäßigerweise der Temperatur angepasst, bei der auch die Polymerisation durchgeführt werden soll. Die Zugabe der Miniemulsion erfolgt vorzugsweise nach Maßgabe des Fortschritts der Polymerisation. Als wasserlösliches Poly-

saccharid verwendet man vorzugsweise eine abgebaute Stärke, insbesondere eine abgebaute kationische oder eine abgebaute anionische Kartoffelstärke.

Man kann die Polymerisation jedoch auch dadurch initiieren, daß man bei der Herstellung der Miniemulsion vor dem Emulgieren der organischen Phase in die wässrige Phase einen Initiator zu einer der beiden Phasen oder auch zu beiden Phasen zugibt. Wenn man einen Initiator zur organischen Phase gibt, verwendet man vorzugsweise solche Initiatoren, die sich in der organischen Phase lösen, z.B. Laurylperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid. Die Auswahl der Initiatoren richtet sich

5 nach der optimalen Polymerisationstemperatur. Bevorzugt wird jedoch die Zugabe von Initiatoren zur wässrigen Phase. Hierfür verwendet man in der Regel wasserlösliche Starter, z.B. Wasserstoffperoxid oder Redoxsysteme, vorzugsweise aus Wasserstoffperoxid und einem Reduktionsmittel wie Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure, Aceton-Bisulfit-Addukte oder Natriumsulfit. Die Menge an Initiatoren, die jeweils in einer der beiden oder in beiden Phasen eingesetzt wird, beträgt beispielsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Da die Polymerisation bevorzugt bei relativ niedrigen Temperaturen vorgenommen wird, verwendet man vorzugsweise Redox-Initiatoren. Die Polymerisation kann jedoch auch mit Hilfe energiereicher Strahlen

10 wie UV-Strahlen, initiiert werden.

15

Die Miniemulsionspolymerisation kann gegebenenfalls zusätzlich in Gegenwart mindestens eines Alkyldiketens durchgeführt werden. Bei dieser Verfahrensvariante geht man von einer organischen Phase aus, die

20

- mindestens ein Alkenylbernsteinsäureanhydrid und mindestens ein Alkyldiketen und
- mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer

25

30 gelöst enthält, und emulgiert sie in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels in einer wässrigen Phase, die vorzugsweise mindestens ein wasserlösliches Polysaccharid enthält, mit Hilfe mechanischer Emulgierzvorrichtungen unter Bildung einer Miniemulsion mit einer Teilchengröße der emulgierten organischen Phase von höchstens 500 nm und polymerisiert die Monomeren der Miniemulsion in Gegenwart mindestens eines

35 Polymerisationsinitiators. Man erhält dann feinverteilte Alkenylbernsteinsäureanhydride und Alkylketendimere (AKD) in Form einer in Wasser dispergierten Polymermatrix. Solche wässrigen Polymerdispersionen werden ASA/AKD-Hybride genannt. Sie unterscheiden sich allein aufgrund der Teilchengröße von ASA und AKD in den Polymerdispersionen von den bekannten mit kationischer Stärke stabilisierten ASA-Emulsionen

40 bzw. AKD-Dispersionen. Die Teilchengröße der Alkylketendimeren in den ASA/AKD-Hybriden liegt in dem Bereich der Teilchengröße der ASA-Teilchen, nämlich 50 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 200 nm.

Alkyldiketene (AKD) sind bekannte Verbindungen, die in Form wässriger Dispersionen als Masseleimungsmittel für Papier verwendet werden. Sie werden beispielsweise aus Carbonsäurechloriden durch Chlorwasserstoffabspaltung mit tertiären Aminen hergestellt. Für die Leimung von Papier kommen insbesondere C<sub>14</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyldiketene in Betracht. Solche Verbindungen werden beispielsweise in der WO-A-96/31650, Seite 3, Zeilen 31 bis 46, beschrieben. Von besonderem technischen Interesse sind beispielsweise Stearyldiketen, Oleyldiketen, Palmytdiketen und Behenyldiketen. Die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen enthalten gegebenenfalls beispielsweise auf 1 Gewichtsteil ASA 0,01 bis 100, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gewichtsteile mindestens eines Alkyldiketens.

Die wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Polysaccharide sind in den erfindungsgemäßen ASA enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen in Mengen von beispielsweise 10 bis 50, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% enthalten. Die erfindungsgemäßen Dispersionen haben einen Polymergehalt von vorzugsweise 20 bis 60, insbesondere von 20 bis 40 Gew.-% und enthalten 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Alkenylbernsteinsäureanhydrids. Die Teilchengröße der dispergierten Polymeren und der emulgierten Alkenylbernsteinsäureanhydride in den erfindungsgemäßen Dispersionen beträgt beispielsweise 50 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 200 nm und liegt meistens in dem Bereich von 50 bis 100 nm.

Die erfindungsgemäßen ASA enthaltenden Dispersionen werden als Leimungsmittel für Papier, als Hydrophobierungsmittel für Leder, natürliche und/oder synthetische Fasern und Textilien verwendet. Sie können sowohl bei der Masseleimung von Papier als auch bei der Oberflächenleimung von Papier eingesetzt werden. Hierbei können jeweils die bei der Papierherstellung üblichen Prozesschemikalien wie Verfestiger, Retentionsmittel, Entwässerungsmittel, Bakterizide und/oder Farbstoffe, in den üblichen Mengen mitverwendet werden. Man kann mit den erfindungsgemäßen Dispersionen sämtliche Papierarten und Papierprodukte wie Karton und Pappe, leimen. Für die Leimung von Papier und Papierprodukten verwendet man die ASA enthaltenden Dispersionen beispielsweise in Mengen von 0,03 bis 3,0, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion und trockenes Papierstoff.

Eine typische Anwendung für die erfindungsgemäßen Dispersionen ist die Oberflächenleimung von Papier und Papierprodukten. Bei der Oberflächenleimung betragen die angewendeten Mengen der ASA enthaltenden Polymerdispersionen beispielsweise 0,03 bis 3, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion und trockenes Papier. Die damit geleimten Papiere haben gegenüber den Papieren, die allein mit herkömmlichen Alkyldiketendisperslotionen geleimt wurden, den Vorteil, dass sie eine ausgezeichnete Haftung für Toner

auf Papieren haben, die für die Herstellung von Kopien in Kopiergeräten eingesetzt werden. Da Toner auf diesen Papieren hervorragend haften, können sie auch mit Vorteil in Laserdruckern verwendet werden.

5 Sofern sich aus dem Zusammenhang nichts anderes ergibt, bedeuten die Prozentangaben in den Beispielen Gewichtsprozent. Die Teilchengrößen wurden mit einem Coulter N4 Plus Laserbeugungs-Gerät oder alternativ mit einem Coulter 230 LS gemessen.

Beispiel

10

Herstellung einer Miniemulsion

In eine Lösung aus 3,2 g Acrylsäure, 21,4 g einer 15%igen wässrigen Natriumlaurylsulfat-lösung in 347,1 g vollentsalztem Wasser wurde eine Lösung aus 4,8 g Hexadecan, 15 32 g eines C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub>-Alkenylbernsteinsäureanhydrids in 64 g Styrol und 64 g n-Butylacrylat gegeben. Diese zweiphasige Mischung wurde dann 2 mal bei 300 bar mit einem APV-Gaulin Hochdruck-Homogenisator bei maximal 25°C emulgiert, wobei der pH Wert ca. 3,5 betrug. Der mittlere Tropfendurchmesser der Miniemulsion lag bei 138 nm (gemessen mit einem Coulter N4 Plus Gerät). Der Polydispersitäts-Index lag bei 20 0,11. Diese Emulsion wurde dann sofort für die Herstellung der Dispersion verwendet.

Herstellung einer ASA enthaltenden Polymerdispersion

In einem mit 150 U/min gerührten Reaktor, der ein Fassungsvermögen von 2 l hatte 25 und mit Stickstoff gespült wurde, legte man 222 g Maltodextrin 019S1 (15% wässrig), 1 g einer 40%igen wässrigen Lösung eines Komplexes eines Eisen-II-salzes mit Ethyldiamintetraessigsäure 30 6 g tert.-Butylhydroperoxid (70% wässrig) und 3,7 g einer 5%igen wässrigen Lösung von Rongalit® C (Anlagerungsprodukt von Formaldehyd an Natriumdithionit)

vor und kühlte das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von 10°C. Nach 5 Minuten dosierte man gleichzeitig die oben beschriebene Miniemulsion (Zulauf 1) und 69,5 g 35 einer 5%igen wässrigen Lösung von Rongalit C (Zulauf 2) mit der Maßgabe, dass Zulauf 1 nach 15,5 h und Zulauf 2 nach 16 h zugefügt waren, wobei die ersten 2,7 g der Miniemulsion in 10 min, die nächsten 5,4 g der Miniemulsion in weiteren 10 Minuten und 8,1 g der Miniemulsion ebenfalls in 10 Minuten dosiert wurden. Der Rest der Miniemulsion (520,3 g) wurde dann innerhalb von 15 h eindosiert. Während der Polymerisation 40 wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches in dem Bereich von 11-12°C gehalten.

Eine Probe aus dem Ansatz ergab, dass die nichtflüchtigen Anteile bei 19,7 % lagen, was einem Umsatz von > 85% entsprach. Die mittlere Teilchengröße der Polymerdispersion lag bei 127 nm. Zur Vervollständigung der Polymerisation fügte man dann 4 g 10%iges wässriges tert.-Butylhydroperoxid bei 11-12°C zugegeben. Dabei stieg die 5 Temperatur um ca. 1 °C an. Der Peroxid-Test war nach kurzer Zeit negativ.

1/2 Stunde nach Peroxidzugabe erhielt man eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 23% und einer mittleren Teilchengröße von 127 nm. Durch Filtration über ein 125  $\mu\text{m}$  Filter, auf dem kein Rückstand festgestellt werden konnte, erhielt man 820 g einer 10 feinteiligen Dispersion.

Die Dispersion wurde als Masseleimungsmittel und als Oberflächenleimungsmittel für Papier getestet. Man erhielt geleimte Papiere mit einem guten Leimungsgrad, der ein einwandfreies Beschreiben mit Tinte und Bedrucken ermöglichte. Die erfindungsgemäßen Dispersionen weisen gegenüber den herkömmlichen  $\text{C}_{16}/\text{C}_{18}$ -Alkenylbernsteinsäureanhydrid-Leimungsmitteln eine stark verbesserte Lagerstabilität auf. So wirkten beispielsweise die erfindungsgemäßen Dispersionen im Gegensatz zu den bekannten  $\text{C}_{16}/\text{C}_{18}$ -Alkenylbernsteinsäureanhydrid-Dispersionen selbst nach einer 15 12stündigen Lagerung bei 40°C noch immer leimend.

Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltende wässrige Polymerdispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Zusammenfassung

5

Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltende wässrige Polymerdispersionen, die erhältlich sind durch Miniemulsionspolymerisation von hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Alkenylbernsteinsäureanhydriden, Verfahren zur Herstellung solcher Polymerdispersionen durch Polymerisieren von hydrophoben

10 Monomeren nach Art einer Miniemulsionspolymerisation in Gegenwart mindestens eines Alkenylbernsteinsäureanhydrids und gegebenenfalls eines Alkyldiketens, und Verwendung der so erhältlichen Alkenylbersteinsäureanhydride enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen als Masse- und Oberflächenleimungsmittel für Papier sowie zur Hydrophobierung von Leder, natürlichen und/oder synthetischen Fasern und Textilien.

15